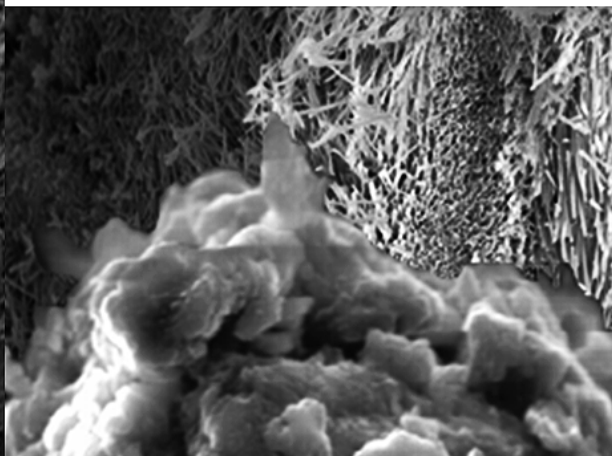
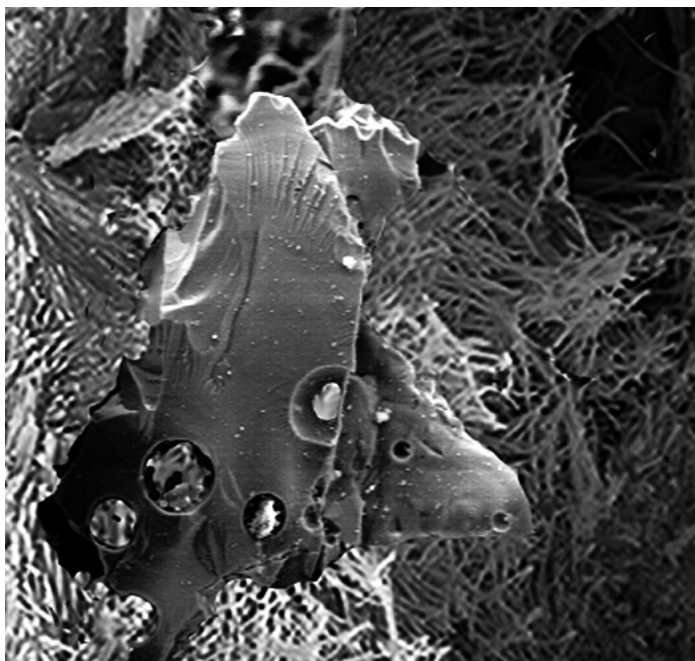




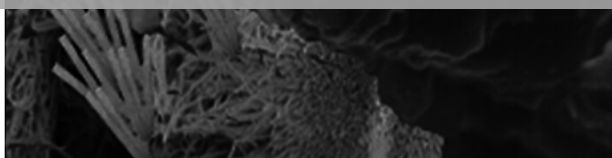
Fundación
Gómez Pardo



2014



TECTOSILICATOS CON CARACTERÍSTICAS ESPECIALES: LAS ZEOLITAS NATURALES



ROCAS Y MINERALES INDUSTRIALES

Doctor Jorge Luis Costafreda Mustelier

FUNDACIÓN GÓMEZ PARDO

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS Y ENERGÍA

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

TECTOSILICATOS CON CARACTERÍSTICAS ESPECIALES: LAS ZEOLITAS NATURALES

ROCAS Y MINERALES INDUSTRIALES

AUTOR:

JORGE LUIS COSTAFREDA MUSTELIER

EDITORIAL:

Fundación Gómez-Pardo

Madrid 2011

ISBN: 978-84-694-4481-8

Nº Registro: 11/60734

Fecha: 09/06/2011



Fundación Gómez-Pardo

Alenza, 1. 28003.

Madrid (España).

Tel: (+34 91 336 7030)

<http://www.fundaciongomezparado.es/>

IMPRESO EN ESPAÑA

Todos los derechos reservados. Prohibida la reproducción parcial o total bajo ninguna de las formas electrónicas o mecánicas, incluido el fotocopiado o grabación o por ningún sistema de almacenamiento y reproducción, salvo autorización escrita de los coordinadores y del Editor.

INDICE

1.	LAS ZEOLITAS. ASPECTOS GENERALES	4
1.1.	Características y propiedades de las zeolitas naturales.....	4
1.1.1.	Yacimientos de las zeolitas naturales.	11
1.1.2.	Aplicaciones de las zeolitas naturales.....	20
2.	BIBLIOGRAFÍA	23

1. LAS ZEOLITAS. ASPECTOS GENERALES

1.1. Características y propiedades de las zeolitas naturales

Las zeolitas comprenden un grupo de aluminosilicatos cristalinos e hidratados de aluminio, con cationes alcalinos y alcalino-térreos, y con una ordenación tridimensional (tectosilicatos) donde predomina una estructura abierta que les aporta gran capacidad para incorporar y ceder agua y cationes, sin cambios importantes en el edificio cristalino. Constituyen el grupo mineral más variado y extenso de los que forman la corteza terrestre (Bosch, P. y Schifter, I. 1997) (ver figura N° 1).

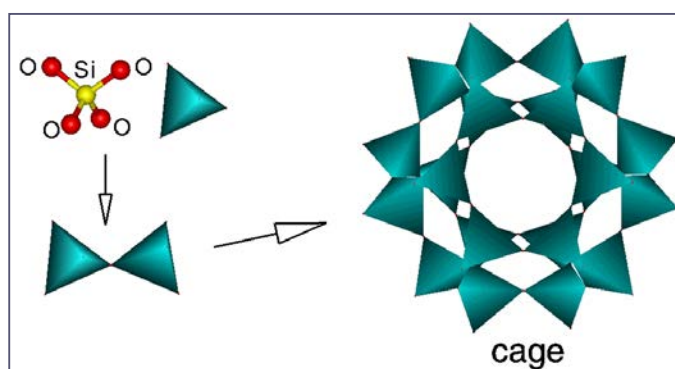


Figura N° 1: Unidad estructural básica de una zeolita, mostrando la disposición de los átomos de oxígeno y de silicio en el tetraedro fundamental, así como la estructura compleja formada por la unión de varios tetraedros. (Fuente: <http://www.sciwrite.caltech.edu>)

Esta familia de silicatos es conocida desde el siglo XVIII. El nombre de zeolita (del griego *zeo*: “que hierve” y *lithos*: “piedra”) con el que fueron caracterizadas por el barón sueco Cronstedt, en el año 1756, hace referencia al hecho de que son los únicos representantes de la familia de los silicatos que ebulen al ser calcinados.

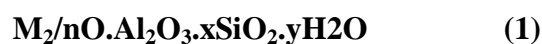
Hasta hace poco tiempo, las zeolitas eran consideradas como minerales “anecdóticos”, cuya ubicación se limitaba a cavidades de rocas volcánicas, donde formaban cristales espectaculares y apreciados por los coleccionistas de minerales; sin embargo, las zeolitas son bastante abundantes en variados geosistemas.

En esta armazón estructural de la zeolita el Al^{3+} sustituye al Si^{4+} en el centro de los tetraedros estructurales, y los cationes de intercambio se sitúan en diversas posiciones

equilibrando las cargas eléctricas; ocasionalmente otros cationes pueden ocupar posiciones estructurales o de intercambio.

Al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 angstroms, que forman cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento, lo que permite el intercambio iónico y la deshidratación reversible (Lobo, R. F. 2003).

La fórmula empírica de una zeolita es:



Donde:

- **M**: es un catión de valencia **n**;
- "**x**": es el número de átomos de aluminio;
- "**y**": es el número de átomos de silicio;
- "**x**": toma valores entre 2 y 10;
- "**y**": toma valores entre 2 y 8.

Todos los cationes representados por **M** se llaman cationes de intercambio, mientras que los representados por "**x**" y "**y**" reciben el nombre de cationes estructurales.

Las zeolitas poseen redes tridimensionales, en las que todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros de SiO₄. (que forman redes unidas tridimensionalmente). Se constituye así el esqueleto de la estructura cristalina (ver figura 2). Esta estructura es menos compacta que la de los feldespatos (Ueda, S. *et al.* 1980).

En los espacios abiertos de la estructura se introducen las moléculas de agua que no participan en la cohesión de la red, y se conoce, generalmente, con el nombre de "agua zeolítica", razón por la cual forman espumas al calentarse. A esta propiedad se debe su nombre: "piedra que hierve", del griego, *zeo*: hiervo, y *lithos*: piedra (Cronstedt, 1757).

Este agua se encuentra impregnando toda la red cristalina del mineral, rodeando a los cationes de intercambio en los espacios abiertos; no juega ningún papel, ni desde el punto de vista químico ni estructural, en la estabilidad de la estructura y se puede eliminar sin que la red se destruya.

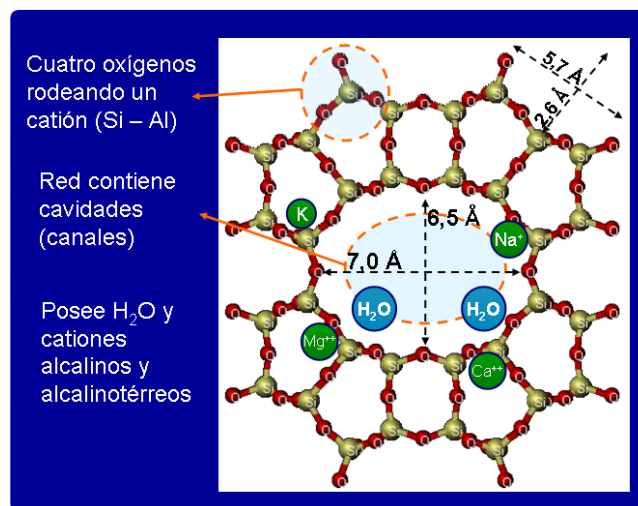


Figura N° 2: Esquema de las moléculas que forman la celda unitaria de la mordenita.
(Fuente: <http://crystals.ethz.ch/IZA-SC/3D-images/FWviewer.php#>)

El agua constituye entre un 10% y un 20% en peso de la zeolita, y se puede extraer de forma más o menos continua y reversible por calentamiento hasta unos 350°C; los canales quedan vacíos y son capaces de adsorber cationes o radicales del tamaño adecuado, que ocupan determinadas posiciones internas, muy próximas a los tetraedros estructurales.

La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares variables, en los cuales, además de moléculas de agua, absorbatos y sales, se encuentran los cationes de compensación. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa (Bosch, P. y Schifter, I. 1997).

Meier, W.M. 1968, propuso una clasificación estructural de las zeolitas apoyándose en estudio cristalográficos, la cual estaba basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción, que se muestran en la tabla 1.

Tabla N° 1: Clasificación estructural de las zeolitas según Meier, W.M. 1968.

Grupo C4 (Grupo de la filipsita)			Grupo C8-T1 (Grupo de la mordenita)			Grupo C6-C6 (Grupo de la faujasita)		
Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al
Li-ABW	8	1-3	Bikitaíta	9	4-7	Linde	24	1-3
Filipsita	16		Dischiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	
Gismondita	16		Ferrierita	36		Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16		ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlionita	32							
GRUPO C4-C4 (Grupo de la analcima)			GRUPO C6 (Grupo de la chabazita)			Grupo C4-C4 (Grupo de la heulandita)		
Analcima	48	1-3	Sodalita	12	2,5-4,0	Brewsterita	16	2,2-5,0
Leucita	48		Cancrinita	12		Heulandita	36	
Wairakita	48		Oferita	18		Estilbita	72	
A	48		Losod	24		Stellerita	72	
Grupo C4-T1 (Grupo de la natrolita)			Gmelinita	24			Barretita	
Edingtonita	10	1-2	Liotita	36		GRUPO C8 (Grupo de la laumontita)		
Gonnardita	20		Chabazita	36		Laumontita	24	1-2
Thomsonita	40		Mazzita	36				
Natrolita	40		Erionita	36				
Scolecita	40		Aghanita	48				
Mesolita	120		Levynita	54				

TO₄: Número de tetraedros por celda unitaria / Si/Al Relación silicio-aluminio en el grupo estructural.

La tendencia a la microporosidad y las características estructurales de estos materiales, permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio circundante; esta transferencia está condicionada por el diámetro de los poros, por lo que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra (Demuth, Th. *et al.* 2000).

Las zeolitas pueden clasificarse en:

- Zeolita de poro extragrande ($\theta > 9$).
- Zeolita de poro grande ($6 < \theta < 9$).
- Zeolita de poro mediano ($5 < \theta < 6$).
- Zeolita de poro pequeño ($3 < \theta < 5$).

El hecho de presentar diversos diámetros moleculares le proporciona a las zeolitas una propiedad muy particular, de gran uso industrial, conocida como selectividad geométrica o de forma.

Los tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ inducen cargas negativas en la estructura, las cuales se neutralizan por cationes de composición intercambiables. Estos cationes, junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracrystalino de estos aluminosilicatos.

Entre las características generales de las zeolitas están las siguientes:

- Diámetro de poro: 2 a 12 angstroms.
- Diámetro de cavidades: 6 a 12 angstroms.
- Superficie interna: varios cientos de m^2/g .
- Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100g.
- Capacidad de adsorción: $<0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- Estabilidad térmica: desde 200° hasta más de 1.000°C .

El intercambio de iones en las zeolitas depende de varios factores, entre los cuales se pueden destacar (Sherry, H. S. 2003):

- La naturaleza de las especies catiónicas, principalmente de su carga.
- La temperatura.
- La concentración de las especies catiónicas en solución.
- El tamaño del ión y su carga.
- Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- El solvente (la mayor parte de los intercambios se efectúan en solución acuosa, aunque también algo se hace con solventes orgánicos).
- Las características estructurales de la zeolita en particular.

La selectividad de la zeolita por determinados iones, se basa en los calores de hidratación de los cationes involucrados en el proceso de intercambio iónico. La

chabacita, la clinoptilolita y la mordenita, que tienen una alta relación Si/Al, pueden intercambiar sus cationes, selectivamente, por cationes grandes como el Cs^+ , el Rb^+ , el K^+ , el NH_4^+ , el Na^+ , el Ba^{2+} o el Sr^{2+} . Este fenómeno se debe a los calores de hidratación de los cationes; es decir: $\text{Ha}(\text{Cs}^+) = -280 \text{ kJ/mol}$; $\text{Ha}(\text{Rb}^+) = -312 \text{ kJ/mol}$; $\text{Ha}(\text{NH}_4^+) = -326 \text{ kJ/mol}$; $\text{Ha}(\text{K}^+) = -339 \text{ kJ/mol}$; $\text{Ha}(\text{Na}^+) = -423 \text{ kJ/mol}$; $\text{Ha}(\text{Ba}^{2+}) = -1339 \text{ kJ/mol}$ y $\text{Ha}(\text{Sr}^{2+}) = -1477 \text{ kJ/mol}$. El calor de intercambio iónico se puede calcular mediante la expresión:

$$Q = \Delta H - DH \quad (2)$$

Donde:

- **ΔH :** es el calor desarrollado en la zeolita durante el proceso de intercambio catiónico.
- **DH :** es la diferencia entre los calores de hidratación de los cationes intercambiados.

Por tanto, en las zeolitas con una alta relación Si/Al el calor es menor que el calor desarrollado en la solución y, por tanto, la zeolita intercambia selectivamente los cationes de bajos calores de hidratación (Olguín, M. 2003).

Las características de los poros de la zeolita son muy importantes a la hora de definir su importancia, y la regularidad de su estructura es utilizada para tamizar moléculas, atrapar compuestos y absorber gases (Pavelić, K. y Hadžija, M., 2003). Con el intercambio iónico es posible alterar el tamaño de los canales por los que circulan las moléculas, y fijar metales con propiedades químicas peculiares en algunas de esas posiciones.

Las zeolitas, a diferencia de otros tectosilicatos ($d = 2,6-2,7 \text{ g/cm}^3$), tienen estructuras abiertas ($d = 2,1-2,2 \text{ g/cm}^3$); el volumen de los espacios vacíos puede alcanzar el 50%. Cada zeolita tiene una estructura característica y, por tanto, propiedades físicas y químicas específicas.

Las moléculas muy grandes pasan alrededor de la partícula y no son adsorbidas (efecto tamiz molecular). La superficie de adsorción puede llegar a cientos de metros cuadrados por gramo; algunas zeolitas ganan hasta un 30% de su peso seco, adsorbiendo gases.

Además de la adsorción por tamaño, existe adsorción por afinidad dipolar, debido a la distribución de las cargas en los canales de una zeolita seca; ciertas zeolitas adsorben con preferencia el CO_2 (polar), antes que el CH_4 (no polar), con lo que se puede purificar el gas natural y aumentar su poder calorífico.

La adsorción selectiva de agua de una zeolita seca es mayor que cualquier adsorción de gas o líquido. Por tal propiedad, algunas zeolitas se usan como adsorbentes en procesos de almacenamiento de energía solar.

El intercambio catiónico es una de las propiedades principales inherentes a las zeolitas: los cationes de intercambio están débilmente unidos a la estructura tetraédrica, y pueden removerse con facilidad mediante lavado con una solución catiónica más fuerte. La capacidad de intercambio de muchas zeolitas alcanzan 2 ó 3 meq/g, aproximadamente el doble que las arcillas bentoníticas; esta propiedad es una función del grado de sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en la estructura; es decir, cuanto más alta sea esta tasa, mayor deficiencia de cargas positivas, y mayor es el número de cationes alcalinos o alcalinotérreos necesarios para neutralizar la carga total. Hay otros factores que también intervienen: por ejemplo, algunos cationes ocupan posiciones estructurales, y no es fácil cambiarlos, otras veces los cationes son muy grandes para pasar por los canales y no se intercambian (en la analcima el Na^+ se intercambia casi completamente por Rb^+ , de radio iónico 1,49 Å, pero no admite al Cs^+ , de radio iónico 1,65 Å).

Los cationes de alta energía de campo (muy polarizantes) se hidratan, y por tanto su acercamiento a la estructura zeolítica es muy difícil (a diferencia de intercambiadores catiónicos no cristalinos, como resinas orgánicas o geles aluminosilicatados). Por tanto, se intercambian mejor cationes no muy polarizantes (grandes y de poca carga).

1.1.1. Yacimientos de las zeolitas naturales.

Las zeolitas naturales se encuentran entre los minerales autógenos más comunes en las rocas sedimentarias; no obstante, debe decirse que se forman en un amplio rango de rocas de diferentes orígenes, edad y ambiente geológico de deposición, siendo su presencia en estos medios, precisamente, lo que ha constituido un criterio directo y moderno para su clasificación (Pérez, D. *et al.* 1997). A pesar de ello, todavía ciertos aspectos genéticos encuentran un punto de controversia entre los científicos versados en este tema, fundamentalmente en lo relacionado con el ambiente de formación hidrotermal.

Muchos autores (Pérez, D. *et al.* 1997) están de acuerdo en la existencia de cuatro ambientes o tipos genéticos de yacimientos zeolíticos; estos son: diagenéticos, metamórficos, hidrotermales y magmáticos, cada uno de ellos con varios subgrupos que los caracterizan.

Tipo diagenético:

- Diagénesis en suelos.
- Diagénesis en un sistema hidrológico abierto.
- Diagénesis en un sistema hidrológico cerrado.
- Diagénesis en sedimentos marinos
- Génesis en geoautoclaves.

Tipo metamórfico:

- Diagénesis de enterramiento.
- Metamorfismo de contacto.

Tipo hidrotermal:

- Zeolitas en coladas volcánicas continentales.
- Zeolitas en campos geotérmicos.
- Zeolitas de hidrotermalismo submarino.
- Zeolitas en estadios hidrotermales tardíos de rocas plutónicas y pegmatíticas.

Tipo magmático:

- Magmática.

Los yacimientos zeolíticos asociados con sistemas hidrológicos abiertos, constituyen, hoy por hoy, el tipo más difundido y de mayor importancia industrial.

Yacimientos tipo diagenético de zeolitas naturales:

El proceso de diagénesis se corresponde con la cristalización de un mineral por alteración (transformación secundaria) de los componentes preexistentes del sedimento mediante condiciones de baja temperatura (menos de 200°C). Gottardi, G. (1989) establece una distinción entre los tipos de diagénesis y su afectación a la formación de zeolitas: en función del nivel freático, una por encima del nivel freático, y la otra por debajo. La diagénesis de zeolitas sobre el nivel freático puede producirse en suelos, en sistemas hidrológicos abiertos y cerrados y en geoautoclaves. Por debajo del nivel freático tiene lugar en sedimentos marinos, en la diagénesis de enterramiento o en un metamorfismo de muy bajo grado.

Las zeolitas se forman en la naturaleza por reacción de un material fuente con una solución, en diversos ambientes geológicos. Diversas formaciones masivas de zeolitas microcristalinas, y con un número de especies limitado, se han originado diagenéticamente (Benito, R. *et al.* 1997).

- Diagénesis en suelos:

En suelos de regiones áridas es bien conocida la presencia de áreas muy ricas en carbonatos y bicarbonatos de sodio, donde se ha identificado la caracterización de trona. La concentración de bicarbonatos de sodio puede elevarse por evaporación hasta valores que desencadenan una reacción con minerales arcillosos (montmorillonita) para formar zeolita (analcima).

- Diagénesis en un sistema hidrológico abierto:

Se han formado yacimientos de zeolitas por alteración de potentes series de piroclastos a causa de la acción de los fluidos meteóricos que percolan en ellos. En este caso aparece una zonación vertical muy marcada de silicatos autógenos. Algunos autores (Utada, M. 1980) proponen que la formación de estos depósitos es consecuencia de la reacción entre el vidrio volcánico y el nivel freático, compuesto por agua de origen meteórico. Otros investigadores (Gottardi, G. 1989) describen estos depósitos como el resultado de la percolación lenta de agua meteórica a través de capas de tobas que, a medida que adquiere profundidad, el agua se vuelve más alcalina y salina, subiendo su pH. Se produce así una variación zonal de las características químicas del agua que reacciona con la roca encajante, lo cual se traduce en la zonación vertical de los minerales producto de esta reacción. De este modo, en la parte superior el vidrio se altera a arcilla; bajo este nivel aparecen las zeolitas (clinoptilolita, chabacita y phillipsita). A más profundidad, se desarrolla la analcima, y en el nivel más bajo cristalizan feldespatos alcalinos autógenos.

Autores japoneses (Hay R. y Iijima, A. 1968) identifican siete tipos de zeolitas en la toba palagónica de Oahu, Hawai: faujasita, phillipsita, gismondina, chabacita, gonnardita, natrolita y analcima.

- Diagénesis en un sistema hidrológico cerrado:

Un sistema hidrológico cerrado tiene lugar en una cuenca endorreica (sin corrientes efluentes) desarrollada en sustratos volcanosedimentarios. Dicha cuenca puede hallarse caracterizada por la presencia actual o antigua de lagos de salinidad alcalina próximos a su parte central. Los yacimientos, en un sistema cerrado, se forman por la reacción del vidrio volcánico con el agua connota atrapada durante la sedimentación de este tipo de lagos (Sheppard, R. 1983; Karakas, Z. y Selahattin, K. 2000).

Durante la percolación, el agua meteórica puede salinizarse levemente, por disolución de minerales silicatados y por evaporación. A consecuencia de ello, el agua se convierte

en una solución básica, rica en álcalis (salmuera), con un pH generalmente superior a 9. Si la superficie está formada por tobas, las aguas superficiales tienden a aumentar su alcalinidad; este hecho provoca una más rápida disolución del vidrio volcánico, favoreciendo así la cristalización de zeolitas (Gottardi, G. 1989).

- Diagénesis en sedimentos marinos:

Estos depósitos están relacionados con sedimentos marinos, donde las zeolitas se hallan formando capas dentro de una arcilla de fondo marino; las variedades más frecuentes en este medio son la clinoptilolita y la phillipsita, aunque también pueden encontrarse heulandita, mordenita, harmotoma, chabazita, erionita, gmelinita, laumontita, natrolita y thomsonita (Hay R. 1978; Kastner, M. 1981).

En este medio se describen yacimientos de zeolitas formadas a bajas temperaturas en sedimentos marinos profundos, donde la clinoptilolita y la phillipsita son zeolitas dominantes, mientras la analcima es más escasa.

Las zeolitas se pueden formar también en fondos submarinos, por la reacción del vidrio volcánico y materiales aluminosilicatados poco cristalinos con agua de mar enriquecidas en sílice, posiblemente de origen biogénico (Pérez, D. *et al.* 1997). La formación de zeolitas en hialoclastitas está originada por reacción del agua de mar con fragmentos de vidrio volcánico de origen basáltico de grano muy fino. Por reacción continua entre este vidrio y el agua marina el primer producto que se forma es la palagonita (vidrio hidratado).

Golden, D. C. *et al.* (1993) han descrito zeolitas en depósitos volcanoclásticos basálticos y tobas basálticas palagoníticas que yacen en la cima del volcán Mauna Kea en Hawaïi, a 4.145 m de altitud. Las tobas se han formado a partir de cenizas expulsadas del volcán durante la última glaciación. Las volcanoclastitas depositadas en ambiente marino de poca profundidad pueden ser zeolitizadas de forma homogénea y extendidas por reacción de pequeños fragmentos volcánicos ricos en vidrio con el agua de mar, originando zeolitas, esmectitas cálcicas e hidróxido de hierro. Las variedades de zeolitas

formadas en estos ambientes son la erionita, fillipsita, chabasita, clinoptilolita y analcima.

- Génesis en geoautoclaves:

Tiene lugar en zonas donde yacen rocas volcánicas piroclásticas, esencialmente ignimbritas; en las partes superior e inferior de las formaciones donde yacen estas rocas se desarrollan dos capas de tobas, el conjunto de las tres capas tiene una composición química similar, pero sólo la capa de ignimbrita se encuentra homogeneizada a chabacita, por lo que este depósito no puede ser explicado como un sistema hidrológico abierto. Según algunos autores (Pérez, D. *et al.* 1997) la zeolitización completa de la ignimbrita viene dada por las altas temperaturas, la elevada presión de vapor existente en la roca y la rápida deposición de la misma.

García Hernández, J. E. *et al.* (1993) caracterizan yacimientos zeolíticos asociados a ignimbritas de composición traquítica y fonolítica, así como a tobas de air-fall. En estos depósitos, la alta temperatura y presión de vapor que existe dentro de la roca, inmediatamente después de su deposición, provocan una zeolitización homogénea. La variedad de zeolita principal es la phillipsita y más subordinadamente la chabazita y la analcima. Los yacimientos principales se han citado en Tenerife y Australia.

Yacimientos tipo metamórfico:

- Diagénesis de enterramiento y metamorfismo de muy bajo grado:

Las rocas afectadas por un metamorfismo de muy bajo grado o una diagénesis profunda pueden sufrir zeolitizaciones importantes (Utada, M. 1997). Dos factores promueven el proceso de zeolitización: por una parte, el incremento de la temperatura a causa del gradiente térmico; por otra, la existencia de series muy potentes de materiales de composición apropiada (niveles de grauvacas, materiales piroclásticos o lavas).

Estas zonas pueden verse afectadas por fluidos hidrotermales de intracuenca que alteran y modifican la distribución de zeolitas. Su mineralogía está limitada a: clinoptilolita, heulandita, analcima y laumontita.

- Metamorfismo de contacto:

Cuando un plutón intruye una serie que contiene rocas de composición apropiada (generalmente volcánicas o volcanosedimentarias, de básicas a medias), pueden formarse zeolitas en las posiciones más distales de las aureolas de contacto (a bajas temperaturas) en relación al plutón. En la medida en que disminuye la distancia hacia el endocontacto se forman, sucesivamente, estilbita, clinoptilolita, heulandita, laumontita, prehnita y pumpellita, finalizando la serie con actinolita y hornblenda (Pérez, D. *et al.* 1997).

Yacimientos tipo hidrotermal de zeolitas naturales:

Los yacimientos de zeolitas de génesis hidrotermal se distinguen de los diagenéticos por la variación de dos parámetros básicos: temperatura y fluido mineralizante enriquecido en iones alcalinos, motivo por el cual es muy difícil establecer límites entre ambos tipos de yacimientos (Ostroumov, M. y Corona-Chávez, P. 2003). Se conocen tres ambientes geológicos en los que la formación de zeolitas se halla claramente condicionada por el hidrotermalismo: los campos hidrotermales, las pegmatitas y las coladas volcánicas continentales (Pérez, D. *et al.* 1997).

- Zeolitas en coladas volcánicas continentales

Las zeolitas formadas en ambientes de coladas volcánicas continentales, se encuentran preferentemente asociadas a coladas basálticas y basanitas, traquitas y riolitas. La edad de los materiales zeolitizados es cuaternaria o neógena, sin que se vean éstos afectados por fenómenos metamórficos importantes. Las mineralizaciones se producen en el interior de vacuolas o fracturas, y presentan disposiciones en forma de anillo, formando individuos cristalinos idiomórficos. Las variedades de zeolitas formadas en este

ambiente son: phillipsita, chabacita, mesolita, natrolita, escolecita, thomsonita, estilbita, mordenita y analcima; generalmente, se asocian a estas especies los siguientes minerales: prehnita, epidota, cuarzo, apofilita, calcita, calcedonia, saponitas, esmectitas y otras variedades arcillosas (Pérez, D. *et al.* 1993).

- Zeolitas en campos geotérmicos:

Las zeolitas formadas en campos geotérmicos (Keith, T. *et al.* 1983) son productos de alteración de materiales volcánicos y rocas feldespáticas, por la acción de fluidos hidrotermales de origen meteórico o marino que disuelven silicatos y vidrio volcánico, formando depósitos de zeolitas en zonas más someras y frías. Los minerales, formados por sustitución isomórfica, rellenan poros intergranulares o vetas. En sentido general la mineralogía es variable, pero se destacan zeolitas cálcicas, como laumontita, escolecita, estilbita, chabacita y thomsonita.

- Zeolitas de hidrotermalismo submarino:

Durante el hidrotermalismo submarino, las zeolitas se forman en zonas alteradas relacionadas con mineralizaciones de Pb, Zn y Cu tipo Kuroko. En estos ambientes la analcima puede formarse por la reacción de la clinoptilolita y merlinoíta con una solución rica en calcio, con aparición de mordenita (Utada, M. 1997).

- Zeolitas en estadios hidrotermales tardíos de rocas plutónicas y pegmatíticas:

Las zeolitas pueden formarse, además, en los estadios hidrotermales tardíos de rocas plutónicas y pegmatíticas, cuando los minerales primarios pueden ser alterados por fluidos hidrotermales, dando lugar a numerosas especies. Estas asociaciones son muy características de los complejos intrusivos básicos alcalinos, en los que aparece una variada paragénesis de zeolitas sódicas, tales como la chabacita, estilbita, escolecita y prehnita (Pérez, D. *et al.* 1997).

Yacimientos tipo Magmático:

En las zeolitas magmáticas, la analcima es la única que cristaliza a partir de un magma. Los fenocristales de esta especie cristalizan en algunas rocas intrusivas básicas alcalinas a temperaturas entre 600°C y 640°C y presiones de 5 a 13 Kbar. Por lo general, la analcima se forma por la alteración de leucita por soluciones ricas en sodio (Roux, J. y Hamilton, D. 1976).

Pe-Piper, G. (2000) describe la formación masiva de zeolita, variedad mordenita, por efecto de alteraciones provocadas por soluciones calientes que circulan en zonas de yacencia de vidrio volcánico; este material, dada su alta susceptibilidad a alterarse, se torna muy reactivo frente a estas soluciones, transformándose en variedades opalinas, minerales del grupo de las esmectitas, calcita y fundamentalmente mordenita. Este proceso reactivo origina también la formación y deposición de muchas variedades de arcillas. El fluido hidrotermal transfiere calor y constituyentes que viajan en suspensión coloidal o en estado iónico. En la región de Cabo de Gata, entre el Distrito Minero de Rodalquilar y El Pozo de Los Frailes, se han descrito importantes manifestaciones de mordenita, cristobalita y laumontita, de génesis hidrotermal, acompañadas de cuarzo, calcita y montmorillonita.

Ming, D. y Mumpton, F.A. (1993) describen yacimientos de zeolitas relacionados con el impacto de vidrio en capas de microtectitas, donde las zeolitas coexisten con esférulas vítreas parcialmente alteradas a esmectitas. Ejemplos de este tipo de yacimientos pueden encontrarse en Haití, en el Cráter Rives, Alemania y Ucrania. En este tipo de yacimientos se han citado las siguientes variedades de zeolitas: analcima, erionita y clinoptilolita; como especies subordinadas: chabazita, filipsita y estilbita. Según estos autores, en los suelos donde aparece abundante material pedogénico y litogénico, aportado principalmente por el viento o el agua meteórica desde las laderas de los volcanes, la mayor parte de las zeolitas sedimentarias se forman por la transformación de cenizas volcánicas de grano fino, arrastradas por el viento desde el volcán en erupción y depositadas en la tierra, en lagos salinos someros o en costas marinas próximas. Las capas de ceniza pura varían de potencia entre pocos centímetros a cientos

de metros; las cenizas vítreas reaccionan con el agua salina circundante y se transforman en cristales micrométricos de zeolitas, probablemente mediante mecanismos de disolución-precipitación. Las rocas zeolíticas normalmente contienen entre un 50 y un 95% de una sola especie; a veces, varias zeolitas pueden coexistir. Los minerales paragenéticos más comunes son: vidrio volcánico, cuarzo, feldespato potásico, montmorillonita, calcita, yeso y tridimita-cristobalita.

Generalmente, todas las partículas son de tamaños micrométricos, pero algunos granos pueden ser milimétricos. Ejemplo de estos yacimientos se pueden encontrar en el campo volcánico Cima al Sureste de California. El mineral más común es la filipsita.

Wopfner, H. *et al.* (1991) han estudiado arenas y areniscas feldespáticas con cantidades importantes de mordenita y laumontita en depósitos de areniscas feldespáticas en el Suroeste de Tanzania. En este tipo de depósito se encuentran también plagioclasa y anfíbol, fragmentos líticos y vidrio bentonitizado. Estas capas se suelen alternar con niveles de fragmentos de lapilli fuertemente alterados a bentonita, que proceden de los materiales pumíticos alterados o de lapilli acrecional.

Petrova, V. V. *et al.* (1987) describen depósitos de zeolitas de origen lacustre, donde las principales variedades están representadas por clinoptilolita, analcima, mordenita y ferrierita en tobas lacustres de edad jurásica y cretácica temprana, formados a consecuencia de la reacción de productos arcillosos de composición tobácea con un agua enriquecida en Na_2CO_3 . Los minerales asociados pueden ser la illita y la natrolita. Los yacimientos más conocidos son: Nueva Escocia, Mongolia, Lago Bogoria, etc.

Orozco, G. y Rizo, R. (1998) han caracterizado los depósitos asociados a complejos efusivo-sedimentarios del arco de islas cubano. Estos yacimientos de zeolitas se vinculan a secuencias de retroarco del Cretácico y del Paleoceno-Eoceno, así como a secuencias superiores de la zona axial del arco cretácico. Las zeolitas se han formado por la transformación del vidrio volcánico contenido en las tobas de composición intermedia a ácida, con presencia de mordenita, clinoptilolita y montmorillonita. La clinoptilolita suele sustituir isomórficamente al vidrio volcánico, mientras que la

mordenita se forma con posterioridad a ésta. Depósitos de este tipo son comunes en el arco volcánico cretácico cubano.

1.1.2. Aplicaciones de las zeolitas naturales

- 1) Cargas en la industria del papel para la mejora de la calidad de impresión, relleno de poros y fibras, aporte de brillo, opacidad, retención y blancura (Castellanos, J. y Soca, M. 2002).
- 2) Áridos ligeros en construcción (Rosell, M. 2007; Fuentes, E. y Martínez, M. 2007; Costafreda, J.L. y Calvo, B. 2007).
- 3) Intercambiadores iónicos en purificación de aguas (Morante, F. 2004).
- 4) Descontaminantes de residuos sólidos, líquidos y gaseosos (Febles, J. *et al.* 2007).
- 5) Catalizadores y soportes de catalizadores mediante: craqueo catalítico, hidrocrqueo, hidroisomerización, transformación del metanol en gasolina, alquilación, isomerización de aromáticos C8, polimerización, síntesis orgánica y química inorgánica (Bosch, P. y Schifter, I. 1997).
- 6) Soportes de fertilizantes y acondicionadores de suelos en sistemas de zeopónicos (Febles, J. *et al.* 2007).
- 7) Adsorbentes resistentes a los ácidos en secado de gases (Velázquez, M. *et al.* 2007).
- 8) Trampas para elementos radioactivos en efluentes líquidos de instalaciones nucleares y como materiales de relleno y cubierta de residuos radioactivos en sus almacenamientos. Como retenedor-distribuidor del óxido nítrico (NO) en el organismo humano para la estabilización de la tensión arterial, tratamiento de la

trombosis (coagulación en los vasos sanguíneos); como agente antibiótico, así como para el control de enfermedades renales (Benvindo da Luz, A. 1995).

9) Como intercambiadores iónicos mediante: ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca^{2+} y Mg^{2+}); eliminación de iones de NH_4^+ en aguas servidas; soporte de fertilizantes y drogas medicinales; y en el almacenamiento de desechos radiactivos (Giannetto, G. *et al.* 2000).

10) En la fabricación de vidrios sódico-cálcicos (Jordán, R. *et al.* 2007).

11) En la fabricación de cosméticos y en la industria de los fármacos para la elaboración de productos donde actúan como sustancias portadoras-liberadoras de principios activos (Febles, J. *et al.* 2007).

12) Adsorción e intercambiador catiónico (Rodríguez-Fuentes, G. 2002): con la aplicación de estas propiedades de las zeolitas los especialistas y científicos cubanos han elaborado y comercializado los productos que se citan a continuación:

- Zoad: utilizado en la mejora de los índices de conversión de alimentos, reducir los efectos tóxicos de las altas concentraciones de amoníaco en los fluidos ruminales, capta el amoníaco, el dióxido de carbono, el ácido sulfhídrico y el exceso de agua en las excretas, así como la total desodorización de estas últimas, favorece la adsorción intestinal de los nutrientes, etc.
- Lithopool: medio filtrante para controlar el nivel de acidez, alcalinidad, olor y sabor, color y turbidez, cloro libre, gérmenes y bacterias patógenas y estabilidad de la calidad del agua en general.
- Zook: como intercambiador de gases y absorbente de humedad, antiparasitario, abono organomineral en plantas ornamentales, etc.

- Zeosem: para el almacenamiento y conservación de granos y semillas en cualquier localidad y clima, mediante el control de la propagación de insectos y hongos.
- Fertisol: sustituye a los fertilizantes con altas dosis de productos químicos, aumenta los contenidos de fosfatos solubles de las rocas fosfóricas y que sean asimilables por las plantas, reducción del contenido de nitratos en los frutos, control de la acidez del suelo.
- Lithofloc: para la eliminación de agentes patógenos en el agua, sustitución de los floculantes tradicionales, tales como el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, eliminación de elementos contaminantes como el hierro y el manganeso.
- Lithosand: como lecho en los filtros de tratamiento de agua, para mejorar el olor y el sabor, mayor remoción de materia orgánica, disminución del fitoplancton, disminución del índice bacteriano.

2. BIBLIOGRAFÍA

Benvindo da Luz, A. (1995). Zeolitas: Propriedades e usos industriais. *Série tecnologia mineral N° 68*. CETEM - CNPq Río de Janeiro. 35 p.

Bosch, P. y Schifter, I. (1997). La zeolita una piedra que hierve. *Fondo de Cultura Económica de México*. 73 p.

Calvo, B., Costafreda, J. L. y Estévez, E. (2005). Caracterización preliminar de las zeolitas del yacimiento Los Murcianos, Almería. *V Congreso Ibérico de Geoquímica*, Soria 2005. 10 p.

Castellanos, J. y Soca, M. (2002). Zeolita, contribución al desarrollo sostenible. *Curso internacional de zeolita y sus aplicaciones*. Ecuador. 10 p.

Costafreda, J.L. y Calvo, B. (2007). Calidad de las rocas zeolitizadas de Cabo de Gata como agregados activos en cementos puzolánicos resistentes a los sulfatos y al agua de mar. *V Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción*. Panamá. 13 p.

Costafreda, J.L. y Calvo, B. (2007). Influencia de la zeolita de Cabo de Gata, Almería, en la evolución del fraguado de morteros de cemento. *XII Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales*, Oviedo. 20 p.

Costafreda, J.L., Calvo, B. y Estévez, E. (2007). Propiedades y aplicaciones de las rocas zeolitizadas de Cabo de Gata, Almería España. *Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra*. Geociencias 2007. 18 p.

Costafreda, J.L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Madrid. 515 p.

Demuth, Th., Benco, L. Hafner, J. y Toulhoat, H. (2000). Adsorption of water in mordenite. An ab initio study. *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 84. pp. 110-116.

Febles, J., Escobar, L. y Carreau, J. (2007). Empleo de la zeolita natural en el tratamiento de residuales orgánicos. *Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra*. Geociencias 2007. 8 p.

Fuentes, E. y Martínez, M. (2007). Fabricación de morteros industriales para la construcción. *Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra*. Geociencias 2007. pp.1-10.

Fúster, J. M., Aguilar, M. J. y García, A. (1965). Las sucesiones volcánicas en la zona del Pozo de Los Frailes dentro del vulcanismo cenozoico del Cabo de Gata (Almería). *Estudios Geológicos*, 21. pp 199-222.

García, J. E., Notorio del Pino, J. S., González, M. M., Hernán, F. y Rodríguez, J. A. (1993). Zeolites in pyroclastic deposits in southeastern Tenerife (Canary Islands). *Clays & clay minerals*, 41. pp. 521-526.

Giannetto, G., Montes, A. y Rodríguez-Fuentes, G. (2000). Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales. *Edit. Innovación Tecnológica*. Caracas. 351 p.

Golden, D. C., Morris, R. V., Ming, D. W., Lauer, H. V. y Yang, S. V. (1993). Mineralogy of three slightly palagonitized basaltic tephra samples from the summit of Mauna Kea, Hawaii. *J. Geophys. Res.* 98. pp. 3401-3411.

Gottardi, G. (1989). The genesis of zeolites. *Eur. J. Mineral.* 1,4. pp. 477-487.

Hay R. y Iijima, A. (1968). Nature and origin of palagonite tuffs of The Honolulu Group on Oahu, Hawaii. *Geol. Soc. Amer. Mem.* 116. pp. 331-376.

Jordán, R., Rodríguez-Fuentes, G. y Rodríguez, Y. (2007). Aportes de la zeolita (clinoptilolita-heulandita) del yacimiento "Tasajeras" a la química de los vidrios sódicocálcicos. *Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra*. Geociencias 2007. 10 p.

Karakas, Z. y Selahattin, K. (2000). Desvitrification of volcanic glasses in Konga volcanic units, Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*. pp. 39-46.

Keith, T. E. C., Thompson, J. M. y Mays, R. E. (1983). Selective concentration of cesium in analcime during hydrothermal alteration. Yellowstone Park. *Geoch. Cosmochim. Acta* 47. pp. 795-804.

Lobo, R. F. (2003). Introduction to the structural chemistry of zeolites. En: *Handbook of zeolite science and technology*. pp. 65-89.

Ming, D. W. y Mumpton, F. A. (Edits.) (1993). Natural zeolites '93. Occurrence, properties, Use. *International Committee on Natural Zeolites*. pp. 623.

Morante, F. (2004). Las zeolitas de la costa de Ecuador: geología, caracterización y aplicaciones. *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Madrid. 307 p.

Olguín, M. (2003). Zeolitas. Características y propiedades. *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Departamento de Química*. México. 14 p.

Orozco, G. y Rizo, R. (1998). Depósitos de zeolitas naturales de Cuba. *Acta geológica hispánica*; v. 33, N° 1-4. pp. 335-349.

Ostroumov, M. y Corona-Chávez, P. (2003). Mineralogical study of mordenite from the Sierra Madre del Sur, southwestern Mexico. *Revista mexicana de Ciencias Geológicas*, vol. 20, num. 2, 2003. pp. 133-138.

Pavelić, K. y Hadžija, M. (2003). Medical applications of zeolites. En: *Handbook of zeolite science and technology*. pp. 1141-1172.

- Pe-Piper, G.** (2000). Mode of occurrence, chemical variation and genesis of mordenita and associated zeolites from the morden area, Nova Scotia, Canada, vol. 38. pp. 1215-1232.
- Pérez, D., Buxó, P., Maza, S., Mirabal, R., Ongay, M. y Ruiz, M.** (1997). Depósitos de zeolitas. *Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. Fundació Folch*. pp. 333-341.
- Petrova, V. V., Badamgarav, D., Sokolova, A. y Serebrennikova, N. D.** (1987). A new type of zeolite of volcanic-limnic origin (Southern Mongolia). *Lith. & Min. Resources*, 22. pp. 373-391.
- Rabilero, A.** (1988). Las puzolanas. Cinética de reacciones. *Editorial Oriente*. Santiago de Cuba. 114 p.
- Rodriguez-Fuentes, G.** (2002). Zeolitas: propiedades, aplicaciones y usos. Instituto de materiales y reactivos. *Universidad de La Habana*. 54.p.
- Rosell, M.** (2007). Influencia del tamaño de partícula de zeolita en su actividad puzolánica. *Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra*. Geociencias 2007. pp.1-9.
- Rosell, M. y Gayoso, R.** (2001). Utilización de la zeolita como material de construcción. Experiencia cubana. *I Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción*. Red CYTED XIII-C. 10 p.
- Roux, J. y Hamilton, D.** (1976). Primary igneous analcite. An experimental study. *J. Petrol.* 72. pp. 244-257.
- Sherry, H. S.** (2003). Ion exchange. En: *Handbook of zeolite science and technology*. pp. 1007-1062.
- Skoog, D. A.** (1990). Análisis instrumental. *Segunda edición*, México. pp. 671-680.
- Ueda, S., Murata, H. y Koizumi, M.** (1980). Crystallization of mordenite from aqueous solutions. *American mineralogist*, vol. 65. pp. 1012-1019.
- Utada, M.** (1980). Hydrothermal alterations related to igneous activity in Cretaceous and Neogene Formations in Japan. *Mining Geol. Spec.* Issue 8. pp. 67-83.
- Utada, M.** (1997). Zeolites in hydrothermally altered rocks and revised 2001. En: *Natural zeolites: occurrence, properties, applications*. pp. 305-322
- Wopfner, H., Markwort, S. y Semkiwa, P. M.** (1991). Early diagenetic laumontite in the lower Triassic Manda Beds of the Ruhuhu Basin, Southern Tanzania. *J. Sed. Petrology*, 61. pp. 65-72.

Velázquez, M., Rodríguez, T. y Alonso, J. A. (2007). Aplicaciones de los productos adsorbentes especiales a partir de las zeolitas naturales en la protección del medio ambiente. *Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra*. Geociencias 2007. pp. 1-9.